

Pestizide am Fallbeispiel Elbe

Analytische Verfahren, Ermittlung der Belastung und Bewertung im Hinblick auf Qualitätsziele und -kriterien

Dissertationsschrift zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

am Fachbereich Umweltwissenschaften der Universität Lüneburg

vorgelegt von

Jürgen Gandraß

Hamburg

1. Gutachter: Prof. Dr. Wolfgang Ruck

(Institut für Ökologie und Umweltchemie, Universität Lüneburg)

2. Gutachter: Prof. Dr. Ralf Ebinghaus

(Institut für Küstenforschung, GKSS-Forschungszentrum Geesthacht GmbH)

Prüfungsausschuss:

Prof. Dr. Wolfgang Ruck

Prof. Dr. Ralf Ebinghaus

Prof. Dr. Werner Härdtle

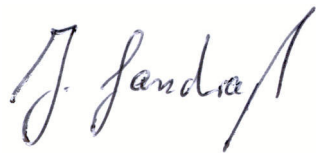
Prof. Dr. Mirjam Steffensky

Tag der Disputation: 22.12.2005

Hamburg 2005

Ich versichere, dass ich die eingereichte Dissertation **„Pestizide am Fallbeispiel Elbe – Analytische Verfahren, Ermittlung der Belastung und Bewertung im Hinblick auf Qualitätsziele und –kriterien“** selbstständig und ohne unerlaubte Hilfsmittel verfasst habe.

Anderer als der von mir angegebenen Hilfsmittel und Schriften habe ich mich nicht bedient. Alle wörtlich oder sinngemäß den Schriften anderer Autorinnen oder Autoren entnommenen Stellen habe ich kenntlich gemacht.

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'J. Gandraß'. The signature is written in a cursive style with a large, sweeping initial 'J'.

Jürgen Gandraß

Hamburg, den 22. Dezember 2005

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Problemstellung	1
2	Eintrag und Verhalten von Pestiziden in Oberflächengewässern	5
2.1	Begriffsbestimmungen – Pestizide, Pflanzenschutzmittel und Biozide	5
2.2	Einsatz und wirtschaftliche Bedeutung von Pestiziden	5
2.3	Zulassung und Verbot von Pestiziden.....	6
2.4	Gewässerschutz und Pestizide	7
2.5	Haupteintragspfade und Transport in Oberflächengewässern.....	8
3	Bewertung der Pestizidbelastung in Bezug auf unterschiedliche Schutzgüter	13
4	Chemisch-analytische Verfahren.....	19
4.1	Methoden zur Anreicherung, Trennung und Detektion von Pestiziden in Oberflächengewässern	19
4.2	Kriterien für die Entwicklung der chemisch-analytischen Verfahren	20
4.3	'Non-target'-Analytik (SOP 1: LLE, Fraktionierung, GC-MS).....	24
4.4	'Target'-Analytik.....	26
4.4.1	Bestimmung von N/P-Pestiziden in Wasser (SOP 2: SPE, GC-NPD)	26
4.4.2	Bestimmung von Pestiziden in Wasser (SOP 3: SPE, HPLC-DAD)	28
4.4.3	Bestimmung von Pestiziden in Wasser (SOP 4: SPE, GC-MS ²).....	30
4.4.4	Bestimmung von Pestiziden in Wasser (SOP 5: SPE, LC-MS/MS)	35
4.5	Leistungscharakteristika der Analyseverfahren im Vergleich.....	37
5	Fallbeispiel Elbe	43
5.1	Das Einzugsgebiet der Elbe	43
5.2	Kriterien für die Auswahl der untersuchten Wirkstoffe	43
5.3	Messprogramme	45
5.4	Historische Entwicklung der Belastung	46
5.5	Stoffspektrum – örtliche und zeitliche Variabilität.....	54
5.6	Bewertung im Hinblick auf Qualitätsziele und –kriterien	58

6	Diskussion und Ausblick.....	67
7	Zusammenfassung.....	71
8	Literaturverzeichnis	75
	Danksagung.....	85
	Anhang	87
Anhang I:	Abschätzung des in der Wasserphase gelöst und an SPM gebunden vorliegenden Anteils von Substanzen in Oberflächengewässern	88
Anhang II:	Arbeitsvorschriften.....	90
	SOP 1 (LLE, Fraktionierung, GC-MS).....	90
	SOP 2 (SPE, GC-NPD).....	92
	SOP 3 (SPE, HPLC-DAD).....	94
	SOP 4 (SPE, GC-MS ²).....	95
	SOP 5 (SPE, LC-MS/MS).....	99
	SOP 6 (Kalibrier- und Dotierlösungen).....	102
	SOP 7 (Reinigung von Glasgeräten).....	102

Abbildungsverzeichnis

Abb. 2-1:	Wirkstoffmengen in Kilotonnen, die 2002 im Geltungsbereich des Pflanzenschutzgesetzes in Deutschland abgegeben wurden.....	6
Abb. 2-2:	Gewässerschutzrelevante Regelungen für Pestizide in der EU und in Deutschland	8
Abb. 2-3:	Einträge von Pestiziden in Oberflächengewässer und Transportprozesse.....	9
Abb. 2-4:	Gelöst vorliegender Anteil von Substanzen in Oberflächengewässern in Abhängigkeit des Octanol/Wasser-Verteilungskoeffizienten.....	11
Abb. 4.1:	Bewertung der Belastung der Elbe mit Pestiziden für das Schutzgut "aquatische Lebensgemeinschaft" im Zeitraum 1994-1996. QC/QO-Werte und analytische Bestimmungsgrenzen.	22
Abb. 4-2:	Analysenschema GC-MS Screening-Verfahren.....	24
Abb. 4-3:	Wiederfindungsraten für Pestizide und weitere Substanzen für die Fraktionierung (SOP 1)	26
Abb. 4-4:	Analysenschema GC-NPD-Verfahren	27
Abb. 4-5:	Analysenschema HPLC-DAD-Verfahren	29
Abb. 4-6:	Analysenschema GC-MS ² -Verfahren	30
Abb. 4-7:	Wiederfindungsraten aus Aufstockversuchen von Elbe-Wasserproben (GC-MS ² , TPI 'on-column').....	34
Abb. 4-8:	Analysenschema LC-MS/MS-Verfahren	35
Abb. 5-1:	Das Einzugsgebiet der Elbe mit Stromkilometrierung der Elbe	44
Abb. 5-2:	Totalionenstrom-Chromatogramm (TIC) einer Elbe-Wasserprobe bei Brunsbüttel (19.7.1989, SOP 1, Zentrifugat, Extraktion bei pH 11, Fraktion 4).....	47
Abb. 5-3:	Untere Elbe-Längsprofil 10.7.1990 (SOP 2, SPE, GC-NPD)	49
Abb. 5-4:	Mittlere Elbe-Längsprofil 23.-24.7.1991 (SOP 2, SPE, GC-NPD)	49
Abb. 5-5:	Pestizide in der mittleren Elbe 1990 – 2002 (kumulative Konzentrationen für Dimethoat, Parathion-methyl, Atrazin und Simazin). 1990-1996 Hohnstorf (km 569, SOP 2, SPE, GC-NPD). 1997-2002 Boizenburg (km 559, Daten ARGE Elbe).	50
Abb. 5-6:	Ermittlung der Abflusswerte für die Frachtenberechnung von Stichproben	51
Abb. 5-7:	Atrazin-Frachten in der Elbe bei Schmilka, Wittenberge und Hohnstorf in den Jahren 1994, 1995 und 1996 (SOP 2, SPE, GC-NPD).....	53
Abb. 5-8:	Stoffspektrum in Schmilka und Wittenberge 1994-1996 (SOP 2, SPE, GC-NPD; SOP 3, SPE, HPLC-DAD; ergänzt durch Daten der DVGW).....	55
Abb. 5-9:	Elbe-Längsprofil 10.-12.5.1994 (SOP 2, SPE, GC-NPD). Ausgewählte Wirkstoffe.	56
Abb. 5-10:	Elbe-Längsprofil 11.-13.9.1995 (SOP 2, SPE, GC-NPD). Ausgewählte Wirkstoffe.	56

Abb. 5-11:	Elbe-Längsprofil 7.-9.9.1998 (SOP 4, SPE, GC-MS ²). Ausgewählte Triazin-Herbizide und ihre Metaboliten.	57
Abb. 5-12:	Elbe-Längsprofil 7.-9.9.1998 (SOP 4, SPE, GC-MS ²). Pestizide mit Positivbefunden und Konzentrationen größer als QC/QO-Werte.	63
Abb. 5-13:	Elbe-Längsprofil 20.-22.8.2001 (SOP 5, SPE, LC-MS/MS) Pestizide mit Positivbefunden und Konzentrationen größer als QC/QO-Werte.....	64

Tabellenverzeichnis

Tab. 2-1:	Modellierte Wirkstoffkonzentrationen in der Elbe bei Schnackenburg für Monate mit hohem Stoffeintrag	10
Tab. 2-2:	SPM/Wasser-Verteilungskoeffizienten und gelöste Anteile in der Wasserphase für ausgewählte Pestizide und schwerflüchtige Chlorkohlenwasserstoffe im Elbeästuar	12
Tab. 3-1:	Qualitätskriterien und Qualitätsziele für Pestizide und das Schutzgut „aquatische Lebensgemeinschaft“	14
Tab. 4-1:	Typen und Eigenschaften von Massenspektrometern (MS)	23
Tab. 4-2:	Analysierte Parameter: N/P-Pestizide (SPE, GC-NPD)	27
Tab. 4-3:	Analysierte Parameter: Pestizide (SPE, HPLC-DAD)	29
Tab. 4-4:	Analysierte Parameter: Pestizide (SPE, GC-MS ²)	31
Tab. 4-5:	Erhöhte Wiederfindungsraten durch Matrixeffekte bei der Bestimmung von Pestiziden in Wasser und Boden (Übersicht aus der Literatur)	33
Tab. 4-6:	Analysierte Parameter: Pestizide (SPE, LC-MS/MS)	36
Tab. 4-7:	Vergleich der Leistungscharakteristika der Analyseverfahren ('target'-Analytik: SOP 1 – 5)	38
Tab. 4-8:	Übersicht der Analyseverfahren: Analyte und Bestimmungsgrenzen	39
Tab. 5-1:	Beprobungen und Messreihen	45
Tab. 5-2:	Gelöst und an SPM gebunden vorliegende Pestizide in der Elbe bei Brunsbüttel (km 697) im Zeitraum April 1989 bis Januar 1990	48
Tab. 5-3:	Bewertung der Belastung der Elbe mit Pestiziden im Hinblick auf die Schutzgüter „Trinkwasser“ und „aquatische Lebensgemeinschaft“ für den Zeitraum 1994-1996	59
Tab. 5-4:	Prioritäre und nicht-prioritäre Pestizide in der Elbe für das Schutzgut „aquatische Lebensgemeinschaft“ im Zeitraum 1994-1996	61
Tab. 5-5:	Bewertung der Pestizidbelastung der Elbe in Deutschland für das Jahr 2002. (Messdaten für Pestizide außer schwerflüchtige Chlorkohlenwasserstoffe: ARGE Elbe, 2002a)	64

Anhang

Tab. All-1:	Substanzspezifische MS-Parameter (SIM) (Screening, GC-MS)	92
Tab. All-2:	Substanzspezifische MS ² -Parameter (GC-MS ²)	97
Tab. All-3:	Substanzspezifische MS/MS-Parameter (LC-MS/MS)	100

Verzeichnis der Abkürzungen

APCI	Chemische Ionisierung bei Atmosphärendruck ('atmospheric pressure chemical ionisation')
API	Ionisierung bei Atmosphärendruck ('atmospheric pressure ionisation'), Oberbegriff u.a. für ESI und APCI
API 3000	'Triple-stage quadrupole' MS der Fa. Applied Biosystems/MDS Sciex
AQL	aquatische Lebensgemeinschaft (Schutzgut)
BAuA	Bundesanstalt für Arbeitsschutz und Arbeitsmedizin
BBA	Biologische Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft
BCF	Biokonzentrationsfaktor
BG	Bestimmungsgrenze
BVL	Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit
CAD	Stoßaktivierte Dissoziation ('collision-activated dissociation')
CCME	Canadian Council of Ministers of the Environment
<i>CE</i>	'Collision energy' (Parameter API 3000)
ChemG	Chemikaliengesetz
CI	Chemische Ionisierung
<i>CXP</i>	'Collision cell exit potential' (Parameter API 3000)
DAD	Diodenarraydetektor ('diode array detector')
DCM	Dichlormethan
<i>DP</i>	'Declustering potential' (Parameter API 3000)
DT50	'disappearance time' (Zeit nach der 50% der Wirkstoffmenge transformiert bzw. nicht nachweisbar ist)
EC	European Community
ECD	Elektroneneinfangdetektor ('electron-capture detector')
EG	Europäische Gemeinschaft
EI	Elektronenstoßionisierung ('electron impact ionisation')
<i>EP</i>	'Entrance potential' (Parameter API 3000)
EQS	Umweltqualitätsstandard ('environmental quality standard')
ESI	Elektrospray-Ionisierung ('electrospray ionisation')
EU	Europäische Union
<i>f_{oc}</i>	Massenanteil organischer Kohlenstoff
<i>FP</i>	'Focusing potential' (Parameter API 3000)
FPD	Flammenphotometrischer Detektor ('flame-photometric detector')
FT-ICR MS	Fourier-Transform-Ionencyclotron-MS
GC	Gaschromatographie

Abkürzungsverzeichnis

GCQ	'Ion trap' MS der Fa. ThermoQuest
HPLC	Hochleistungsflüssigchromatographie ('high performance liquid chromatography')
ID	Innendurchmesser
IKSE	Internationale Kommission zum Schutz der Elbe
IKSR	Internationale Kommission zum Schutze des Rheins
IVA	Industrieverband Agrar e.V.
K_d	Verteilungskoeffizient z.B. SPM/Wasser ('distribution coefficient')
K_E	Kollisionsenergie (Parameter GCQ Ion Trap)
K_{OC}	Verteilungskonstante bezogen auf den organischen Kohlenstoffgehalt
K_{OW}	Octanol/Wasser-Verteilungskoeffizient
Kp	Kenterpunkt
LAWA	Länderarbeitsgemeinschaft Wasser
LC	Flüssigchromatographie ('liquid chromatography')
LLE	Flüssig-Flüssig-Extraktion ('liquid-liquid extraction')
m/z	Masse/Ladung-Verhältnis
MS	Massenspektrometrie, Massenspektrometer
MS ²	CAD mit einem Massenanalysator/Ionenfalle
MS/MS	Tandemmassenspektrometrie (CAD mit zwei Massenanalysatoren)
NCI	Negative chemische Ionisierung ('negative chemical ionisation')
n.n.	nicht nachweisbar
NOEC	"höchste Konzentration, bei der kein Effekt beobachtet wurde" ('no observed effect concentration')
NP	'normal-phase' (Trennprinzip in der LC)
NPD	Stickstoff-/Phosphorselektiver Detektor (<i>auch</i> : Thermionischer Detektor, TID)
NW	Niedrigwasser
90-Perz.	90-Perzentil
PAH	Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe ('polycyclic aromatic hydrocarbons')
PCB	Polychlorierte Biphenyle
PCI	Positive chemische Ionisierung ('positive chemical ionisation')
PflSchG	Pflanzenschutzgesetz
PFTBA	Perfluortributylamin
POPs	Persistente organische Schadstoffe ('persistent organic pollutants')
PSM	Pflanzenschutzmittel
PTFE	Polytetrafluorethylen
Q	Quadrupol (Massenanalysator)
q	Quadrupol (Stoßzelle)

QC	Qualitätskriterium (~ien) ('quality criteria')
QO	Qualitätsziel(e) ('quality objectives')
RAM	'restricted access medium' (Säulenpackungsmaterial in der LC)
RHmV	Rückstands-Höchstmengenverordnung
RP	'reversed-phase' (Trennprinzip in der LC)
SIM	'Selected Ion Monitoring'
S/N	Signal/Rausch-Verhältnis ('signal/noise ratio')
SEC	Größenausschluss-Chromatographie ('size exclusion chromatography')
SOP	Standardarbeitsanweisung ('standard operation procedure')
SLI	'splitless'-Injektor (Verdampfungsinjektor in der GC)
SPE	Festphasenanreicherung ('solid-phase extraction')
SPM	Schwebstoff ('suspended particulate matter')
TCA	Trichloressigsäure
TIC	Totalionenstrom-Chromatogramm ('total ion chromatogram')
TM	Trockenmasse
TOF MS	Flugzeit-MS ('time-of-flight' MS)
TPI	Temperaturprogrammierbarer Injektor (Injektor in der GC)
TrinkwV	Trinkwasserverordnung
U.S. EPA	United States Environmental Protection Agency
WDDE	Wasserdampfdestillation/Extraktion
WFR	Wiederfindungsrate
WHG	Wasserhaushaltsgesetz
WRRL	EG-Wasserrahmenrichtlinie
Zentrif.	Zentrifugat

1 Einleitung und Problemstellung

Pestizide, Agrarproduktion und Gewässerschutz

Seit 1940 wurden, beginnend mit der Entwicklung persistenter chlorierter Insektizide, zunehmend große Mengen von Pestiziden in der Landwirtschaft eingesetzt. Negative Folgen für die Umwelt wurden erstmals zu Beginn der 60er Jahre beobachtet. So wurde der Rückgang von Fischadler-Populationen in den USA auf die Anreicherung von DDT über die Nahrungskette zurückgeführt. In der Folge wurden die Produktion und die Anwendung von Wirkstoffen aus der Gruppe der persistenten chlorierten Pestizide in vielen Ländern eingeschränkt bzw. verboten. Zeitgleich nahm der Einsatz neuer, weniger persistenter Wirkstoffe zu. Der Einsatz von Pestiziden hat eine hohe wirtschaftliche Bedeutung (Umsatz weltweit 26,6 Milliarden Euro; IVA, 2003) und ist ein zentraler Bestandteil der Agrarproduktion auf hohem Ertragsniveau.

Auf europäischer Ebene wurden in den 70er Jahren EU-Richtlinien geschaffen zur Einschränkung bzw. des Verbots des Inverkehrbringens und der Anwendung gefährlicher Stoffe generell und von Pflanzenschutzmitteln im Besonderen (79/117/EEC, 1979). Nahezu zeitgleich wurde damit begonnen, auf der Grundlage der "Gewässerschutzrichtlinie" 76/464/EEC (1976) Grenzwerte für Einleitungen in Gewässer sowie Qualitätsziele für prioritäre Stoffe festzulegen.

Als wesentliche Instrumente zur Koordinierung des Gewässerschutzes auf Flusseinzugsgebietsebene etablierten sich Kommissionen wie die IKSR (1963, Internationale Kommission zum Schutze des Rheins) und die IKSE (1990, Internationale Kommission zum Schutz der Elbe).

Einen neuen Impetus auf europäischer Ebene gab die im Jahr 2000 verabschiedete europäische Wasserrahmenrichtlinie (WRRL; 2000/60/EC, 2000). Sie erweitert die bestehenden Ansätze im europäischen Rahmen um neue Instrumente, um den "guten chemischen und ökologischen Zustand" von Gewässern sicherzustellen. Wichtige Konzepte sind ein länderübergreifendes Flusseinzugsgebiets-Management sowie ein kombinierter Ansatz für Punktquellen und diffuse Quellen.

Fallbeispiel Elbe – Ermittlung der Belastung und Bewertung

In Deutschland sind 239 und in der Tschechischen Republik 352 Pflanzenschutzmittelwirkstoffe zugelassen (BVL, 2005; Státní rostlinolékařská správa, 2005). Im Allgemeinen ist nicht bekannt welche Wirkstoffe im Elbeeinzugsgebiet appliziert werden und welche Mengen direkt oder indirekt (z.B. durch 'runoff' oder atmosphärische Deposition) in das aquatische System gelangen.

Im Einzugsgebiet der Elbe obliegt es der 1990 gegründeten IKSE, Monitoring-Programme zu koordinieren und prioritäre Stoffe zu definieren. Unter dem Dach der IKSE erfolgt auch die internationale Koordinierung der Umsetzung der Ende 2000 in Kraft getretenen WRRL.

Verglichen mit der Zahl zugelassener Pestizide werden in der Elbe und ihren Nebenflüssen meist nur wenige Pestizidwirkstoffe in nationalen und internationalen Messprogrammen erfasst. In das Messprogramm 2005 der IKSE wurden die Wirkstoffe Diuron und Isoproturon (prioritäre Stoffe der WRRL) neu aufgenommen. Damit umfasst das internationale Messprogramm neun

chlorierte Pestizide, zwei Phosphorsäureester-Insektizide, zwei Triazin- und zwei Phenylharnstoff-Herbizide (IKSE, 2005). Im deutschen nationalen Messprogramm 2005, das von der Arbeitsgemeinschaft zur Reinhaltung der Elbe (ARGE Elbe) koordiniert wird, werden an ausgewählten Messstellen bis zu fünf weitere Wirkstoffe untersucht (ARGE Elbe, 2005). Auf Bundesland-Ebene gibt es zum Teil zusätzliche Messprogramme, beispielsweise in Niedersachsen (Schäfer, 2003).

Gemeinsames Ziel der IKSE, ARGE Elbe und der WRRL ist es, einen guten ökologischen sowie chemischen Zustand des Gewässers sicherzustellen bzw. herbeizuführen. Die Bewertung und Definition prioritärer Stoffe orientiert sich hierbei an unterschiedlichen Schutzgütern/Nutzungsarten wie die aquatische Lebensgemeinschaft, Trinkwassergewinnung, Fischerei und Fischkonsum. Einhergehend mit der Definition prioritärer Stoffe ist die Aufgabe Schutzgut-spezifische Qualitätskriterien (QC, 'quality criteria') bzw. Qualitätsziele (QO, 'quality objectives') abzuleiten. Bezogen auf ein Flusseinzugsgebiet, handelt es sich bei einem prioritären Stoff um eine Substanz, die aufgrund ihres Eintrages und ihrer chemisch-physikalischen Eigenschaften im aquatischen System in Konzentrationen auftritt, die die aufgrund toxikologischer Daten definierten QO-Werte überschreitet.

Aufgrund der Vielzahl der zugelassenen Wirkstoffe, der schlechten Datenlage über regional und nach Wirkstoffen differenzierten Anwendungsmengen und -zeiten erweist sich die Konzeption und Durchführung effektiver und kostengünstiger Monitoring- und Bewertungs-Strategien als anspruchsvolle Aufgabe.

Besondere Herausforderungen sind die Ableitung von QC/QO-Werten für einzelne Wirkstoffe und Schutzgüter, die wissenschaftlich fundierte Definition prioritärer Stoffe, die Konzeption geeigneter Probennahme-Strategien sowie die Entwicklung leistungsfähiger instrumenteller analytischer Verfahren, die ein breites Spektrum von Wirkstoffen abdecken und hierfür die Überprüfung der Einhaltung bzw. Überschreitung von QC/QO-Werten erlauben.

Problemstellung und Struktur der Arbeit

Für das Elbeeinzugsgebiet waren vor der Wiedervereinigung Deutschlands keine Daten bezüglich der Belastung der Elbe mit Pestiziden vorhanden bzw. zugänglich. Erst nach der Wiedervereinigung wurden u.a. aufgrund eigener Ergebnisse ausgewählte Pestizidwirkstoffe in das nationale Messprogramm der ARGE Elbe aufgenommen.

Ziel der vorliegenden Arbeit war die Entwicklung chemisch-analytischer Verfahren zur Bestimmung von Pestiziden in Oberflächengewässern, deren Anwendung zur Ermittlung des vorliegenden Stoffspektrums und die Bewertung hinsichtlich von QC/QO-Werten für unterschiedliche Schutzgüter in der Elbe.

Die entwickelten Analyseverfahren im Einzelnen sind:

- ein Screening-Verfahren ('non-target'), mit dem erste Ergebnisse für die Pestizid-Belastung im Elbeästuar erzielt wurden und das die getrennte Bestimmung der Schwebstoff-gebundenen und in der Wasserphase gelöst vorliegenden Anteile erlaubt,
- robuste Routineverfahren mit unterschiedlichen Probenaufarbeitungs- und Detektionsverfahren zur Ermittlung des Stoffspektrums und der Belastung aus Stichproben, Monatsmischproben und Elbe-Längsprofilen,

- Verfahren zur Bestimmung von Wirkstoffen mit niedrigen QC/QO-Werten, an die besondere Anforderungen bezüglich niedriger Bestimmungsgrenzen (ng/L- bzw. sub-ng/L-Bereich) gestellt werden.

Wesentliche Teile der Arbeiten wurden im Rahmen von vom Umweltbundesamt geförderten Forschungsprojekten durchgeführt:

- FuE 102 04 363: Vorkommen und Verhalten organischer und anorganischer Mikroverunreinigungen in der mittleren und unteren Elbe (Knauth et al., 1993)
- FuE 102 05 216: Erfassung und Beurteilung der Belastung der Elbe mit ökosystemrelevanten Organika. Teil I: Schwerflüchtige Chlorkohlenwasserstoffe in Sedimenten und Pestizide in der Wasserphase (Gandraß et al., 1998)
- FuE 293 24 216: Erfassung und Beurteilung der Belastung der Elbe mit ökosystemrelevanten Organika. Teil II: Pestizide mit niedrigen Effektkonzentrationen im aquatischen Bereich – Entwicklung eines Ion Trap GC/MS² Verfahrens (Gandraß et al., 1999)

Bei der Belastung der Elbe und ihrer Nebenflüsse mit seit längerem verbotenen, persistenten, unpolaren chlorierten Pestiziden handelt es sich um eine historische Kontamination. Hinsichtlich der Gewässergüte spielt diese Stoffgruppe nach wie vor eine Rolle (Belastung von Schwebstoffen und Sedimenten) und wird weiterhin in nationalen und internationalen Messprogrammen erfasst. Auf eigene Arbeiten zu dieser Stoffgruppe wird an dieser Stelle lediglich verwiesen (Sturm & Gandraß, 1988; Gandraß & Zoll, 1996; Gandraß et al., 1998). Die vorliegende Arbeit ist fokussiert auf vergleichsweise polare Pestizide, die aufgrund ihrer Wasserlöslichkeit i.d.R. zum stark überwiegenden Anteil in der Wasserphase vorliegen.

Teile der Arbeit sind publiziert bzw. es wird auf eigene Veröffentlichungen Bezug genommen (Sturm et al., 1990; Gandraß et al., 1995; Gandraß, 1998; Headley et al., 1998).

Insbesondere für eine vergleichende Diskussion der Leistungsfähigkeit chemisch-analytischer Methoden (Kapitel 4.5) bzw. zur Bewertung der Pestizidbelastung der Elbe (Kapitel 5.6) wurden neben eigenen Ergebnissen die folgenden Arbeiten herangezogen:

- eine von Frau Christina Roos erstellte Dissertation (Roos, 2003; Gandraß & Roos, 2005), die sie unter meiner fachlichen Betreuung in meiner Arbeitsgruppe am GKSS-Forschungszentrum Geesthacht erstellt hat, sowie
- von der DVGW¹ entwickelte Analyseverfahren, die im Rahmen eines Unterauftrages des Projektes UBA FuE 102 05 216 eingesetzt wurden (Gandraß et al., 1998; Pietsch et al. 1995).

Die selbst entwickelten Analyseverfahren ermöglichten 1989 eine erstmalige Identifizierung und Quantifizierung von Pestiziden in hohen Konzentrationen (unterer µg/L-Bereich) im Elbeästuar, nach der Wiedervereinigung deren Rückverfolgung zu industriellen Punktquellen in der ehemaligen DDR (Stichproben und Längsprofile), eine Erfassung der historischen Entwicklung der Belastungssituation in den 90er Jahren, die Zunahme an Bedeutung aus diffusen Quellen im Vergleich zu Punktquellen sowie die Ermittlung des Stoffspektrums und der zeitlichen und örtlichen Variabilität innerhalb eines Zeitraumes von drei Jahren (Monatsmischproben und

¹ DVGW-Technologiezentrum Wasser Karlsruhe, Außenstelle Dresden

Zeitreihen an unterschiedlichen Querschnitten der Elbe sowie Längsprofile). Aufgrund der fortschreitenden Diskussion und der damit zwischenzeitlich verbesserten Datenlage wurden für die untersuchten Analyte aktuelle, international verfügbare QC/QO-Werte neu zusammengestellt (Kapitel 3). Auf dieser Basis wurde eine Neubewertung von Messreihen vorgenommen, die eine hinreichende zeitliche Messdatendichte aufweisen (Kapitel 5). In diesem Zusammenhang wird aufgrund eigener Ergebnisse die Problematik der Definition prioritärer Stoffe und die Entwicklung kosteneffektiver Monitoring-Strategien diskutiert.

2 Eintrag und Verhalten von Pestiziden in Oberflächengewässern

Dieses Kapitel dient als kurze Einführung zum Thema Pestizide und Gewässerschutz. Nach einer kurzen Betrachtung zum Einsatz von Pestiziden und deren wirtschaftlicher Bedeutung wird auf gesetzliche Regelungen eingegangen, die direkt oder indirekt den Gewässerschutz betreffen. Hierzu gehört auch die Entwicklung des Stoffspektrums zugelassener bzw. verbotener Pestizide im Elbeinzugsgebiet. Das Kapitel wird abgeschlossen mit einem Überblick zu möglichen Quellen, Haupteintragspfaden in Oberflächengewässer und Transportprozessen. Dies schließt eine Abschätzung zum Vorliegen von Pestiziden im Wasserkörper in gelöster Form bzw. gebunden an Schwebstoffe (SPM) ein. Ergänzend werden Ergebnisse anderer Autoren aus Modellrechnungen über Pestizideinträge aus diffusen Quellen in die Oberflächengewässer Deutschlands vorgestellt.

2.1 Begriffsbestimmungen – Pestizide, Pflanzenschutzmittel und Biozide

In der europäischen und nationalen Gesetzgebung wird zwischen den Begriffen Pestizide, Pflanzenschutzmittel und Biozide unterschieden (Commission of the EC, 2002; 91/414/EEC, 1991; 98/8/EC, 1998; Commission of the EC, 2001):

- *Pestizide* ('pesticides') leitet sich aus dem englischen 'pests' (Schadorganismen) ab und ist der Oberbegriff für alle Stoffe, die Schädlinge abtöten und in der Landwirtschaft oder für andere Zwecke eingesetzt werden.
- *Pflanzenschutzmittel* (PSM, 'plant protection products') sind Stoffe¹, um Pflanzen oder Pflanzenerzeugnisse vor schädlichen Organismen² zu schützen.
- *Biozide* ('biocides') sind Stoffe, die eingesetzt werden, um die Wirkung unerwünschter oder schädlicher Organismen zunichte zu machen oder fernzuhalten. Sie werden in nichtlandwirtschaftlichen Bereichen z.B. als Holzschutzmittel, zur Desinfektion oder als Antifouling-Mittel eingesetzt.

Diese Definitionen entsprechen auch mehr oder weniger dem internationalen Sprachgebrauch und beziehen sich sowohl auf die Wirkstoffe als auch deren Zubereitungen. Sofern nicht auf einschlägige gesetzliche Regelungen Bezug genommen wird, wird im Folgenden der Begriff Pestizide verwendet.

2.2 Einsatz und wirtschaftliche Bedeutung von Pestiziden

Der Weltmarkt für PSM hatte im Jahr 2002 einen Umsatz von 26,6 Milliarden Euro (IVA, 2003). In der EU wurden 1998 ca. 322 Kilotonnen (kt) Pestizidwirkstoffe verkauft (EUROSTAT, 2003). Im Vergleich hierzu wurden in Deutschland im Jahr 2002 34,7 kt PSM-Wirkstoffe im Inland abgegeben und weitere 75,0 kt exportiert (BVL, 2003). Der größte Anteil der Inlandsabgabe waren Herbizide, gefolgt von Fungiziden und weiteren Wirkstoffklassen (Abb. 2-1).

¹ inklusive Wachstumsregler (91/414/EEC, 1991)

² tierischer oder pflanzlicher Art sowie Viren, Bakterien und andere Krankheitserreger (91/414/EEC, 1991)

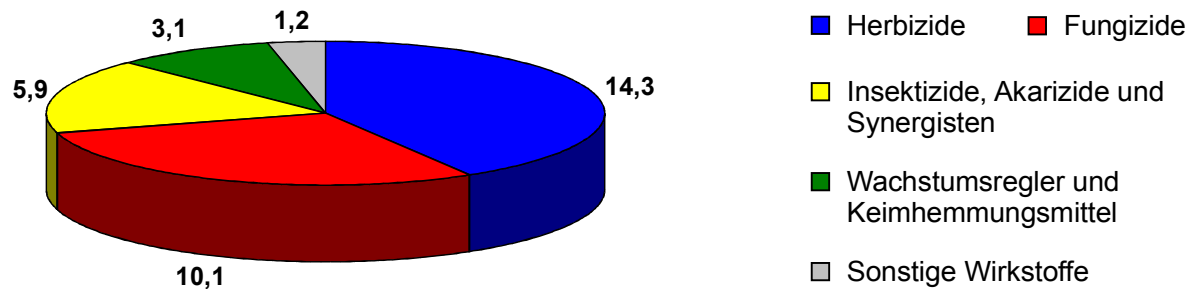


Abb. 2-1: Wirkstoffmengen in Kilotonnen, die 2002 im Geltungsbereich des Pflanzenschutzgesetzes in Deutschland abgegeben wurden (Daten aus BVL, 2003)

Über den Einsatz von PSM in Deutschland sind keine Angaben für Wirkstoffe bzw. PSM-Produkte offiziell verfügbar, die bezüglich individueller Wirkstoffe, Produkte, Regionen oder der eingesetzten Mengen differenziert sind. Von Seiten der PSM-Hersteller in Deutschland werden aus verkaufspolitischen Gründen nur aggregierte Daten (nach Substanz- bzw. Wirkstoffklassen für Gesamt-Deutschland) zur Verfügung gestellt (Bach et al., 2000). Im Rahmen eines vom Umweltbundesamt geförderten Projektes wurde für das Anbaujahr 1993/94 eine repräsentative Umfrage bei ca. 3500 landwirtschaftlichen Betrieben in Deutschland durchgeführt (Produkt und Markt, 1997). Für die Modellrechnungen über Einträge von PSM in Oberflächengewässer im Rahmen des Projektes standen die spezifizierten Daten zur Verfügung, sind aber nur in aggregierter Form publiziert worden, um Marketing-relevante Informationen von Herstellerfirmen nicht offen zu legen.

2.3 Zulassung und Verbot von Pestiziden

Pflanzenschutzmittel

In den 70er Jahren wurden EU-Richtlinien geschaffen zur Einschränkung bzw. des Verbots des Inverkehrbringens und der Anwendung gefährlicher Stoffe generell (76/769/EEC, 1976) und von PSM im Besonderen (79/117/EEC, 1979). Bei den PSM betraf dies zunächst die persistenten chlorierten PSM wie DDT, technisches HCH, Aldrin oder Heptachlor, die heute zu den POPs ('persistent organic pollutants') zählen und nach wie vor von globalem Interesse sind (Stockholm Konvention, 2001).

Vor Inkrafttreten der EU-Richtlinie 91/414/EEC (1991) war die Zulassung von PSM alleinige Zuständigkeit der EU-Mitgliedsstaaten. Zum damaligen Zeitpunkt waren insgesamt mehr als 850 Wirkstoffe national zugelassen (Commission of the EC, 2003). Für Länder im Elbe-Einzugsgebiet lagen folgende Zulassungsdaten vor, wobei die drei Listen sich hinsichtlich der zugelassenen Wirkstoffe deutlich unterschieden:

- BRD 1989: 234 Wirkstoffe (BBA, 1989); 1993: 242 Wirkstoffe (Verschwele, 2003),
- DDR 1988: 245 Wirkstoffe (Akademie der Landwirtschaftswissenschaften der DDR, 1988),
- Tschechien 1994: 370 Wirkstoffe (Minerstvo zemědělství České republiky, 1994).

Die EU-Richtlinie 91/414/EEC regelt die Zulassung und das Inverkehrbringen von PSM über eine "Positiv-Liste" (Annex I). Neue Wirkstoffe benötigen prinzipiell die "EU-Zulassung", d.h. die Aufnahme in Annex I der Richtlinie, bevor eine nationale Zulassung erfolgen kann. Für

existierende Wirkstoffe war ein Übergangszeitraum von 12 Jahren bis 2003 vorgesehen, in dem die Hersteller die Unterlagen einreichen und das Überprüfungsverfahren beantragen konnten.

Bis Mai 2003 ergab sich folgender Stand (Commission of the EC, DG Health and Consumer Protection, 2003):

- Existierende Wirkstoffe: beantragt 90 Wirkstoffe, davon 29 in Annex I aufgenommen und 21 abgelehnt
- Neue Wirkstoffe: beantragt 90 Wirkstoffe, davon 28 in Annex I aufgenommen und zwei abgelehnt

Die EU-Kommission beabsichtigt, alle Wirkstoffe, für die Unterlagen eingereicht wurden, vor Ende 2008 zu prüfen, sodass die Harmonisierung der erlaubten PSM-Wirkstoffe in der EU bis dahin abgeschlossen werden kann (Commission of the EC, 2003). Im Juli 2003 wurden bereits 320 Wirkstoffe vom europäischen Markt genommen, die im Rahmen der EU-Wirkstoffprüfung nicht von ihren Herstellern verteidigt wurden (2076/2002/EC, 2002). Im Februar 2004 wurde entschieden, dass weitere 106 Wirkstoffe nicht in Annex I der Richtlinie 91/414/EEC aufgenommen werden. Formulierungen mit diesen Wirkstoffen mussten zum 31. März 2004 vom Markt genommen werden, wobei es allerdings für einige Wirkstoffe zeitlich begrenzte nationale Ausnahmeregelungen gibt (2004/129/EC, 2004). In Deutschland sind zur Zeit 239 Wirkstoffe zugelassen (Stand 1.1.2005; BVL, 2005).

Biozide

In der EU-Richtlinie 98/8/EC (1998) ist die Zulassung von Bioziden ebenfalls (wie bei PSM) über eine "Positiv-Liste" geregelt. Das nationale Zulassungsverfahren von Bioziden ist über die Neufassung des Chemikaliengesetzes (ChemG) geregelt (Biozidgesetz, 2002; ChemG, 2002). Alte Biozid-Produkte können vorläufig ohne Zulassung weiter vermarktet werden und die Bewertung alter Wirkstoffe soll innerhalb von zehn Jahren abgeschlossen sein (BAuA 2003).

2.4 Gewässerschutz und Pestizide

In den 70er Jahren wurde damit begonnen, auf der Grundlage der "Gewässerschutzrichtlinie" 76/464/EEC (1976) Grenzwerte für Einleitungen in Gewässer sowie Qualitätsziele für prioritäre Stoffe festzulegen. Die im Jahr 2000 verabschiedete europäische Wasserrahmenrichtlinie (WRRL; 2000/60/EC, 2000) erweitert diesen Ansatz um neue Instrumente, um den "guten chemischen und ökologischen Zustand" von Gewässern sicherzustellen. Wichtige Konzepte sind ein länderübergreifendes Flusseinzugsgebiets-Management sowie ein kombinierter Ansatz für Punktquellen und diffuse Quellen.

Ein wichtiges Instrument ist die Festlegung einer Liste "prioritärer Stoffe" bzw. "prioritärer gefährlicher Stoffe", die im Wesentlichen auf einer Bewertung der (möglichen) Exposition und der toxischen Wirkungen basiert (Gandrass & Eberhardt, 2001). Die Liste umfasst zur Zeit 33 Stoffe- bzw. Stoffgruppen, darunter auch Pestizide (2455/2001/EC, 2001). Entsprechende Maßnahmen zielen auf die schrittweise Reduzierung prioritärer Stoffe bzw. auf die Beendigung oder schrittweise Einstellung von Einleitungen, Emissionen oder Verlusten prioritärer gefährlicher Stoffe. Es wurde mit der nationalen Umsetzung der EU-WRRL begonnen und bis

2 Eintrag und Verhalten von Pestiziden in Oberflächengewässern

Ende 2003 sollten Qualitätsziele für die prioritären Stoffe erarbeitet und der EU-Kommission vorgelegt werden.

Wesentliche im Hinblick auf Pestizide gewässerschutzrelevante Regelungen in Deutschland und deren Bezug zu EU-Richtlinien sind in Abbildung 2-2 dargestellt.

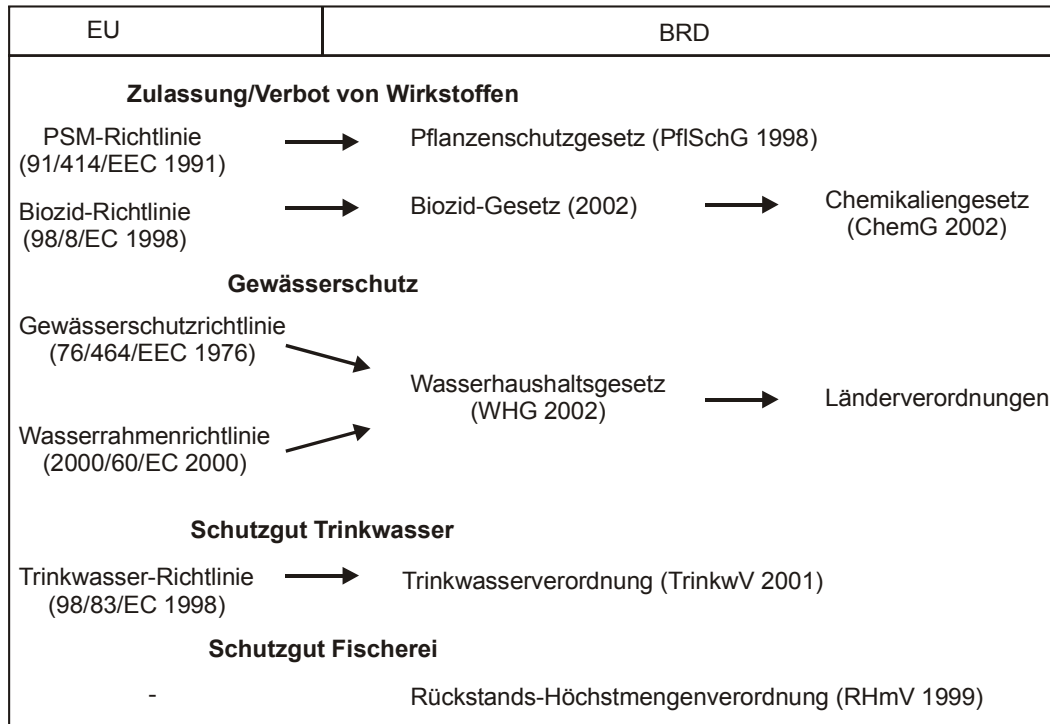


Abb. 2-2: Gewässerschutzrelevante Regelungen für Pestizide in der EU und in Deutschland

Außer den bereits diskutierten Regelungen zur Zulassung von Wirkstoffen (Kapitel 2.3) sind auch Regelungen zu Grenzwerten für die Schutzgüter Trinkwasser und Fischerei von Bedeutung. Im Hinblick auf den Gewässerschutz spielen sie eine indirekte Rolle, primär haben sie das Ziel, eine gesundheitliche Gefährdung des Menschen auszuschließen. Daneben gibt es eine Reihe weiterer Bestimmungen wie Länderregelungen zu Gewässerrandstreifen, die einen direkten oder indirekten Einfluss auf Pestizid-Einträge in Oberflächengewässer haben. Das Prinzip der "Schutzgüter" und daraus abgeleiteter Qualitätskriterien wird in Kapitel 3 näher erläutert, wobei insbesondere auf das Schutzgut aquatische Lebensgemeinschaft eingegangen wird.

2.5 Haupteintragspfade und Transport in Oberflächengewässern

Haupteintragspfade

Mögliche Quellen für Einträge von Pestiziden in Oberflächengewässer sind Applikation in der Land- und Forstwirtschaft, Einsatz von Total-Herbiziden beispielsweise auf Gleisanlagen der Deutschen Bahn oder im privaten Bereich sowie Abwässer von Betrieben die Pestizide herstellen. Je nach Art der Anwendung und den physikalisch-chemischen Eigenschaften der Wirkstoffe gelangen diese auf unterschiedliche Weise ins Gewässer. Wesentliche Transport- und Verteilungsprozesse für Pestizide in Bezug auf Oberflächengewässer sind in Abbildung 2-2 dargestellt.

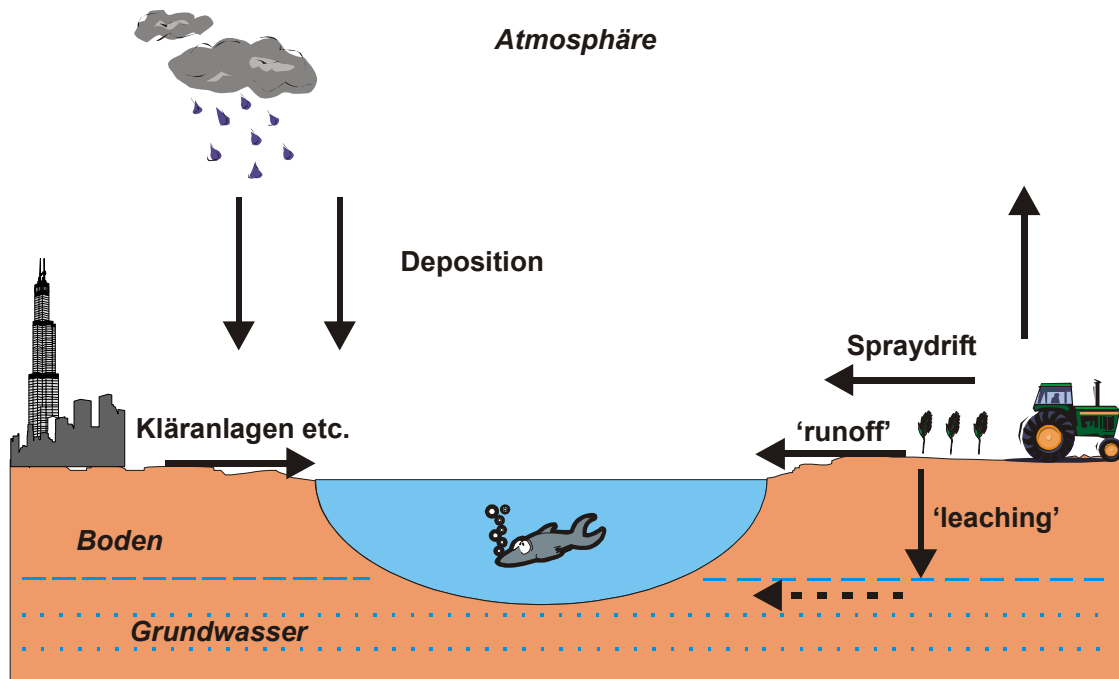


Abb. 2-3: Einträge von Pestiziden in Oberflächengewässer und Transportprozesse

Bei Einträgen kann man zwischen diffusen und Punktquellen unterscheiden. Typische diffuse Einträge sind beispielsweise 'runoff' (Transport in der gelösten Phase) und Erosion (Partikelgebundener Transport). Typische Punktquellen sind Einleitungen aus Kläranlagen. Zum einen können durch Reinigung von Spritzgeräten und Verpackungen Pestizide über landwirtschaftliche Hofabwässer in Kläranlagen gelangen. Durch sachgerechte Reinigung und Entsorgung, beispielsweise der Reinigung von Spritzgeräten auf dem Feld, kann die Belastung der Hofabwässer bis zu 90% gesenkt werden (Mohaupt et al., 1997). Des Weiteren können Herbizide, die auf versiegelten Flächen eingesetzt werden, durch 'runoff' in Kläranlagen und damit in Oberflächengewässer gelangen. So wurde beispielsweise im Einzugsgebiet der Maas (Holland) für das Jahr 1995 abgeschätzt, dass für das Herbizid Diuron Einträge durch 'runoff' von versiegelten Flächen neben atmosphärischer Deposition und Einträgen aus der Landwirtschaft der wesentliche Eintragspfad waren (Verstappen, 1999).

Aus berechneten Frachten und dazugehörigen Abflusswerten an unterschiedlichen Querschnitten eines Fließgewässers kann zwischen Einträgen aus diffusen und aus Punktquellen unterschieden werden (Immissionsmethode, Behrendt, 1993). Der Berechnung liegt die Annahme zugrunde, dass diffuse Einträge mit Niederschlagsmengen und damit auch mit Abflüssen korrelieren. Immissionsanalysen wurden bisher beispielsweise für das Rheineinzugsgebiet durchgeführt: Nährstoffe (Behrendt, 1993), Schwermetalle (Vink & Behrendt) sowie Polychlorierte Biphenyle (PCB) und Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAH) (Gandrass et al., 2001). Inkonsistente Datensätze, in denen Konzentrationen öfter unterhalb der analytischen Bestimmungsgrenzen liegen, sind hierfür wenig geeignet. Dies ist häufig bei Monitoring-Daten für Pestizide in Fließgewässern der Fall. Eigene Modellierungen für Einträge aus diffusen und Punktquellen in Oberflächengewässern liegen nur für PCB und PAH vor (Gandrass et al., 2001). Deshalb werden an dieser Stelle Ergebnisse anderer Autoren für deutsche Flussgebiete zusammenfassend vorgestellt.

Bach et al. (2000) modellierten diffuse Einträge von 42 Pestiziden aus der Landwirtschaft in deutsche Oberflächengewässer. Hierbei handelte es sich um die im Jahr 1994 zugelassenen landwirtschaftlichen Wirkstoffe mit den höchsten Verkaufsmengen. Als Eintragspfade berücksichtigt wurden 'runoff', Drainage¹ und Spraydrift (vergl. Abb. 2-3). Als wesentliche Eingangsdaten wurden flächenspezifische Aufwandmengen aus der Landwirtschaft eingesetzt (Produkt und Markt, 1997; vergl. Kapitel 2.2). Wichtige Wirkstoff-spezifische Parameter waren die Sorptionskonstanten bezogen auf den organischen Kohlenstoffgehalt im Boden (K_{OC}) sowie die Persistenz der Wirkstoffe im Boden (DT50²). Als mittlerer Werkstoffeintrag in deutsche Oberflächengewässer für das Bezugsjahr 1993/94 wurden 14 Tonnen (Summe 42 Pestizide, Vertrauensbereich 2 - 42 Tonnen) berechnet. Für das Elbeinzugsgebiet wurden diffuse Einträge von 5,5 Tonnen für das Bezugsjahr 1993/94 abgeschätzt (Summe 42 Pestizide, mittlere Schätzung, Erwartungswert). Für Wirkstoffe, für die Qualitätsziele vorliegen, ergaben sich die in Tabelle 2-1 dargestellten mittleren Wirkstoffkonzentrationen für die Elbe am Querschnitt Schnackenburg (Elbe-km 475, vergl. Abb.5-1). Die Ergebnisse beziehen sich auf Monate mit hohem Werkstoffeintrag entsprechend den Applikationsperioden der einzelnen Pestizide.

Tab. 2-1: *Modellierte Wirkstoffkonzentrationen in der Elbe bei Schnackenburg für Monate mit hohem Werkstoffeintrag (Bach et al., 2000)*

Wirkstoff	Konzentration µg/L	Wirkstoff	Konzentration µg/L	Wirkstoff	Konzentration µg/L
Bentazon	0.07	Isoproturon	0.1	Metolachlor	0.05
Chloridazon	0.04	Linuron	0.0	Parathion-ethyl	0.0
Chlortoluron	0.005	MCPA	0.02	Parathion-methyl	0.0
2,4-D	0.007	Mecoprop-P	0.02	Prometryn	0.0
Dichlorprop-P	0.08	Metazachlor	0.01	Terbuthylazin	0.08
Dimethoat	0.0	Metabenzthiazuron	0.006	Trifluralin	0.0002
Endosulfan	0.0				

Transport in Oberflächengewässern

Für das weitere Verhalten und den Transport in Fließgewässern ist neben der Persistenz, der Henry-Konstanten (Austausch Wasser/Atmosphäre) und weiteren physikalisch-chemischen Parametern die Verteilung zwischen Wasserphase und Schwebstoff (SPM) bzw. Wasser und Sediment entscheidend. Persistente unpolare chlorierte Pestizide reichern sich beispielsweise in SPM und Sedimenten an, während gut wasserlösliche Wirkstoffe überwiegend gelöst in der Wasserphase transportiert werden.

Im Folgenden soll eine Abschätzung vorgenommen werden, inwieweit Substanzen in Abhängigkeit ihres Octanol/Wasser-Verteilungskoeffizienten (K_{OW}) an SPM gebunden bzw. in

¹ drainierte Flächen mit hohem Grundwasserstand

² DT50 – 'disappearance time'. Die Zeit, in der 50% des Wirkstoffs (bio)transformiert ist bzw. analytisch nicht mehr nachzuweisen ist.

der Wasserphase gelöst vorliegen. Dies hat direkte Konsequenzen für den Transport bzw. den Verbleib von Pestiziden im Fließgewässer sowie für die Entscheidung, ob die Wasserphase und/oder SPM untersucht werden muss.

Die Abschätzung des gelösten Anteils (f_{gel}) basiert auf einem für Elbe-Schwebstoffe typischen organischen Kohlenstoffgehalt (f_{OC}) von 10% und folgender Gleichung (Annahmen und Herleitung siehe Anhang I):

$$(1) f_{gel} = \frac{1}{1 + 0,63 \cdot 10^{-6} \cdot K_{OW} \cdot f_{OC} \cdot c_{SPM}}$$

Unter Annahme unterschiedlicher SPM-Gehalte (c_{SPM}) erhält man die in Abbildung 2-3 dargestellten Zusammenhänge.

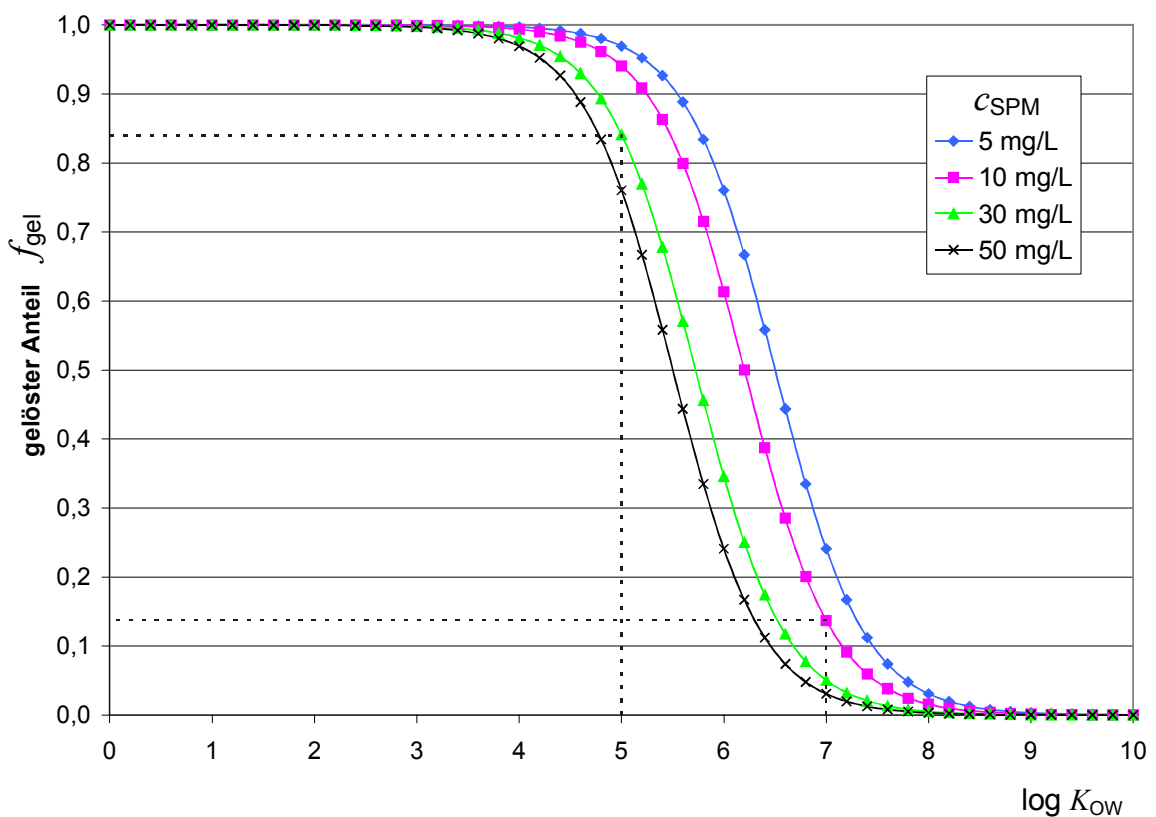


Abb. 2-4: Gelöst vorliegender Anteil von Substanzen in Oberflächengewässern in Abhängigkeit des Octanol/Wasser-Verteilungskoeffizienten

In Übereinstimmung mit Adriaanse et al. (1995) ergeben sich folgende Schlussfolgerungen in Bezug auf die zu untersuchende Phase (Wasser und/oder SPM bzw. Sediment):

- $\log K_{OW} > 7$ Untersuchung von SPM bzw. Sediment
- $5 < \log K_{OW} < 7$ Untersuchung der Wasserphase und SPM bzw. Sediment
- $\log K_{OW} < 5$ Untersuchung der Wasserphase

Zu berücksichtigen ist, dass für die Abschätzung für Fließgewässer typische SPM-Gehalte im Bereich von 10 – 30 mg/L angenommen sind. Höhere SPM-Gehalte, wie sie beispielsweise in der Mischungszone (Brackwasser) im Ästuarbereich vorgekommen, können zu einer Verschiebung der Verteilung hin zu den SPM-gebundenen Anteilen führen. Zudem wird eine Gleichge-

wichtsverteilung vorausgesetzt. Trotzdem ist die Abschätzung hilfreich und sollte in den überwiegenden Fällen grob zutreffen. Dies wird bestätigt durch einen Vergleich von in der Wasserphase gelösten Anteile einiger Pestizide und schwerflüchtiger Chlorkohlenwasserstoffe, berechnet aus Messdaten, mit den Ergebnissen einer Abschätzung nach Gleichung (1) über den Octanol/Wasser-Verteilungskoeffizienten (Tab. 2-2).

Tab. 2-2: SPM/Wasser-Verteilungskoeffizienten (K_d) und gelöste Anteile (f_{gel}) in der Wasserphase für ausgewählte Pestizide und schwerflüchtige Chlorkohlenwasserstoffe im Elbeästuar

Analyte	log K_{OW}	c_{part}	c_{gel}	K_d	f_{gel}	f_{gel}	
		Messwerte	Messwerte	berechnet	berechnet	aus K_{OW}	
		$\mu\text{g}/\text{kg}_{TM}$	ng/L	L/kg	aus Messwerten	abgeschätzt	
					%	%	
Dimethoat	^a	0,8	8	2700	3,0 E+00	> 99	> 99
Simazin	^a	2,1	17	2100	8,1 E+00	> 99	> 99
Atrazin	^a	2,6	13	1100	1,2 E+01	> 99	> 99
Lindan	^b	3,7	3,5	22,4	1,6 E+01	99	99
Hexachlorbenzol	^b	5,8	18	1,81	9,9 E+03	75	59
PCB 138	^b	6,7	6,5	0,1	6,5 E+04	31	15

Probe 19.7.1989, Brunsbüttel, Elbe km 697, Kenterpunkt Niedrigwasser

c_{part} – Konzentration in der partikulären Phase; c_{gel} – Konzentration in der Wasserphase

$c_{SPM} = 34,3 \text{ mg/L}$; $f_{OC} = 0,052$

^a Messdaten siehe Kapitel 5.4, Tab. 5-2

^b Messdaten aus Knauth et al. (1993)

Erläuterung siehe Text

Schwebstoffe weisen unterschiedliche Beschaffenheiten wie Oberfläche und Zusammensetzung auf. Sie können aus Tonmineralien, Detritus und Biofilmen bestehen. Eigene Untersuchungen zur Sorptionskinetik an Elbe-Biofilmen (Headley et al, 1998) zeigten, dass Biofilme hohe Verteilungs- und Geschwindigkeitskonstanten für Pestizide aufweisen und damit hervorragende Sorptionsmatrizes für diese Stoffe in Oberflächengewässern sind. Für Atrazin und Lindan wurden Verteilungskonstanten (K_d) im Bereich $1 - 4 \times 10^4 \text{ L/kg}$ berechnet, die drei Größenordnungen über den K_d -Werten für Schwebstoffe im Elbeästuar (vergl. Tab. 2-2) lagen. Zudem zeigten sich hohe Geschwindigkeitskonstanten für die Sorption der untersuchte Pestizide. Für Atrazin und Lindan lagen diese im Bereich von $1,4 - 6 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$.